

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-238665

(43)Date of publication of application : 27.08.2003

(51)Int.Cl.

C08G 61/10

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2002-044343

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.02.2002

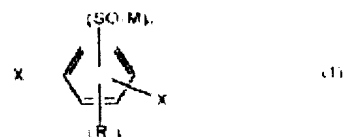
(72)Inventor : ONODERA TORU  
SASAKI SHIGERU

## (54) METHOD FOR PRODUCING POLYPHENYLENESULFONIC ACIDS

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for directly producing polyphenylenesulfonic acids using a monomer having a sulfo group.

SOLUTION: The method for producing polyphenylenesulfonic acids whose free acid form is represented by formula (3) (wherein q and r denote each the number of repeating units, wherein the sum of q and r is in the range of 10-100,000 and the ratio of r to q is in the range of 0-100) comprises polymerizing dihalogenobenzenesulfonates represented by formula (1) (wherein X denotes chlorine, bromine or iodine and M denotes an alkali metal or quaternary ammonium) or copolymerizing dihalogenobenzenesulfonates represented by formula (1) with dihalogenobenzenes represented by formula (2) (wherein Y denotes chlorine, bromine or iodine) in the presence of a zero-valence transition metal complex.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

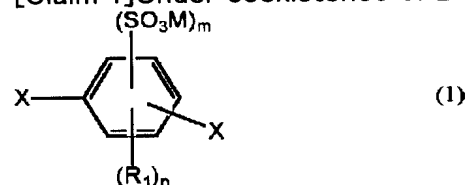
2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

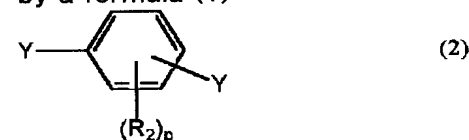
## CLAIMS

[Claim(s)]

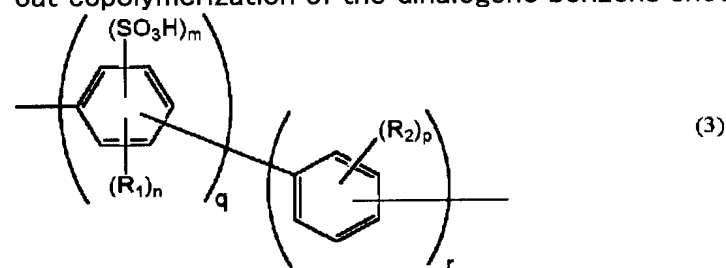
[Claim 1] Under coexistence of zerovalent transition metal complex, it is a lower type (1).



(X express chlorine, bromine, and iodine atom among a formula, and M expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium.) m expresses 1 or 2 and n expresses 4-m.  $R_1$  may differ mutually, when a substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there are two or more  $R_1$ . The dihalogeno benzenesulfonic acid, a lower type (2) which are made polymerize the dihalogeno benzenesulfonic acid shown or shown by a formula (1)



(Y expresses chlorine, bromine, and iodine atom among a formula, and p expresses 1-4.)  $R_2$  may differ mutually, when a substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there are two or more  $R_2$ . A form of free acid carrying out copolymerization of the dihalogeno benzens shown is a lower type (3).



( $R_1$ ,  $R_2$ , m, n, and p express an above meaning among a formula.) q and r express the number of repeating units, and a repeating unit which ranges of a ratio of r to the range of 10-100000 and q are 0-100, and the sum of q and r has q pieces, and r repeating units may be the same respectively, or may differ from each other. A manufacturing method of poly-phenylene-sulfone acids shown.

[Claim 2] The manufacturing method according to claim 1, wherein zerovalent transition metal complex is at least one sort chosen from a zerovalent nickel complex and a zero valent palladium complex.

[Claim 3]The manufacturing method according to claim 2, wherein a zerovalent nickel complex is a nickel (0) screw (cyclo-octadiene).

[Claim 4]The manufacturing method according to any one of claims 1 to 3 which makes a 2,2'-bipyridyl live together as a ligand furthermore.

[Claim 5]Poly-phenylene-sulfone acids shown by said formula (3) obtained by a method of one of Claims 1-4.

[Claim 6]An electrolyte membrane which consists of the poly-phenylene-sulfone acids according to claim 5.

[Claim 7]A fuel cell which uses an electrolyte membrane of Claim 6.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of poly-phenylene-sulfone acids according to a polymerization or carrying out copolymerization in dihalogeno benzenesulfonic acid in detail about the manufacturing method of poly-phenylene-sulfone acids.

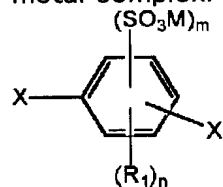
[0002]

[Description of the Prior Art]Poly-phenylene-sulfone acids being useful as a polymer electrolyte for polymer electrolyte fuel cells, etc., manufacturing polymer as the manufacturing method using the monomer which does not have a sulfonic group probably, and manufacturing by subsequently sulfonating this is also known. For example, the method of sulfonation poly (4'-phenoxybenzoyl) (-1,4-phenylene) manufacturing poly (4'-phenoxybenzoyl) (-1,4-phenylene), and manufacturing by subsequently sulfonating this is known (US,5403675,B). The sulfonation thing of the random copolymer of Para Feni Wren and meta-phenylene manufacturing this copolymer, and manufacturing by subsequently sulfonating this is known (Polymer Preprints, Japan, Vol.50, No.4, (2001)). However, about how to manufacture poly-phenylene-sulfone acids at once, it is not known at all using the monomer which has a sulfonic group.

[0003]

[Means for solving problem]The result of having repeated examination wholeheartedly this invention persons manufacturing poly-phenylene-sulfone acids at once using the monomer which has a sulfonic group, It might polymerize under coexistence of zerovalent transition metal complex, a specific monomer called dihalogeno benzenesulfonic acid added further various examination, while finding out giving poly-phenylene-sulfone acids at once, and it completed this invention.

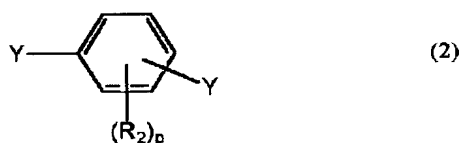
[0004]That is, it is a lower type (1) under coexistence of this invention and zerovalent transition metal complex.



(1)

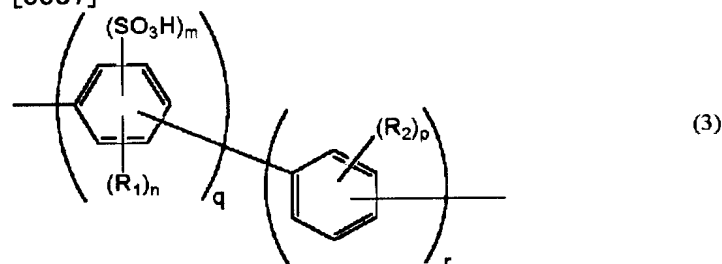
[0005](X express chlorine, bromine, and iodine atom among a formula, and M expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium.) m expresses 1 or 2 and n expresses 4-m. R<sub>1</sub> may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there are two or more R<sub>1</sub>. The dihalogeno benzenesulfonic acid, the lower type (2) which are made polymerize the dihalogeno benzenesulfonic acid shown or shown by a formula (1)

[0006]



(Y expresses chlorine, bromine, and iodine atom among a formula, and p expresses 1-4.)  $R_2$  may differ mutually, when a substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there are two or more  $R_2$ . A form of free acid carrying out copolymerization of the dihalogeno benzenes shown is a lower type (3).

[0007]



( $R_1$ ,  $R_2$ , m, n, and p express an above meaning among a formula.) q and r express the number of repeating units, and the sum of q and r, Ranges of a ratio of r to the range of 10-100000 and q are 0-100, and q repeating units and r repeating units may be the same respectively, or may differ from each other. A manufacturing method which was industrially excellent in poly-phenylene-sulfone acids shown is provided.

[0008]

[Mode for carrying out the invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The dihalogeno benzenesulfonic acid shown by said formula (1) under coexistence of this invention and zerovalent transition metal complex is made to polymerize. Although X in dihalogeno benzenesulfonic acid (1) expresses chlorine, bromine, and iodine atom, it is preferred that it is a bromine atom. M expresses an alkaline metal or the 4th class ammonium. Here, as an alkaline metal, lithium, sodium, potassium, etc. are mentioned, for example. As the 4th class ammonium, what about 12 alkyl groups [ four ] combined with a nitrogen atom from the carbon number 1 is usually used. These alkyl groups may differ and there may be by straight chain shape and branched state and annular any. As a desirable example of the 4th class ammonium, tetramethylammonium, tetraethylammonium, tetrapropylammonium, and tetrabutylammonium are mentioned, for example. When solubility to an organic solvent is taken into consideration, the 4th class ammonium is more preferred and tetrabutylammonium is more preferred in the latter than in an alkaline metal.

[0009] As for m, one is preferred, although m expresses 1 or 2 and n expresses 4-m.  $R_1$  may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there are two or more  $R_1$ . As an example of  $R_1$ , for example Methyl, ethyl, n-propyl, Isopropyl, isoamyl, 2-methylhexyl, 2,6-dimethyloctyl, The straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-decyl and n-dodecyl, the alkyl group of annular or branched state, Methoxy and ethoxy \*\*n-propyloxy, isopropyloxy, isoamyl oxy, 2-methylhexyl oxy, 2,6-dimethyl octyloxy, n-decyloxy, The straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-dodecyloxy, the alkoxy group of annular or branched state, The basis of carboxylic acid derivatives, such as a hydroxyl group, carbomethoxy, ethoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, aminocarbonyl, and N,N-dimethylamino carbonyl, a fluorine atom, etc. are mentioned. The alkyl group and alkoxy group which an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine atom, etc. are especially preferred, and have many carbon numbers have an effect in the soluble improvement in poly-phenylene-sulfone acids. It is mentioned.

[0010] As an example of representation of dihalogeno benzenesulfonic acid (1), For example, 2,4-

dichlorobenzenesulfonic acid, 2,5-dichlorobenzenesulfonic acid, 2,4-dibromobenzenesulfonic acid, 2,5-dibromobenzenesulfonic acid, 2,4-diiodobenzenesulfonic acid, 2,5-diiodobenzenesulfonic acid, 2,4-dichlorobenzene 1,5-disulfon acid, 2,5-dichlorobenzene 1,4-disulfon acid, 2,4-dibromobenzene-1,5-disulfon acid, 2,5-dibromobenzene-1,4-disulfon acid, 2,4-dichloro-5-methylbenzene sulfonic acid, 2,5-dichloro-4-methylbenzene sulfonic acid, 2,4-dibromo-5-methylbenzene sulfonic acid, 2,5-dibromo-4-methylbenzene sulfonic acid, 2,4-dichloro-5-methoxy benzenesulfonic acid, 2,5-dichloro-4-methoxy benzenesulfonic acid, Alkaline metal salt and quarternary ammonium salt, such as 2,4-dibromo-5-methoxy benzenesulfonic acid and 2,5-dibromo-4-methoxy benzenesulfonic acid, are mentioned.

[0011]In this invention, when carrying out copolymerization to dihalogeno benzenesulfonic acid (1), dihalogeno benzens (2) is used. Although Y in dihalogeno benzens (2) expresses chlorine, bromine, and iodine atom, it is preferred that it is a bromine atom. p expresses 1-4.  $R_2$  may differ mutually, when the substituent which does not participate in a hydrogen atom or a polymerization reaction is expressed and there are two or more  $R_2$ . As an example of  $R_2$ , for example Methyl, ethyl, n-propyl, Isopropyl, isoamyl, 2-methylhexyl, 2,6-dimethyloctyl, The straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-decyl and n-dodecyl, the alkyl group of annular or branched state, Methoxy and ethoxy \*\*n-propyloxy, isopropyloxy, isoamyl oxy, 2-methylhexyl oxy, 2,6-dimethyl octyloxy, n-decyloxy, The straight chain of the carbon numbers 1-12, such as n-dodecyloxy, the alkoxy group of annular or branched state, The basis of carboxylic acid derivatives, such as a hydroxyl group, carbomethoxy, ethoxycarbonyl, isopropoxycarbonyl, aminocarbonyl, and N,N-dimethylamino carbonyl, a fluorine atom, etc. are mentioned. The alkyl group and alkoxy group which an alkyl group, an alkoxy group, a fluorine atom, etc. are especially preferred, and have many carbon numbers have an effect in the soluble improvement in poly-phenylene-sulfone acids.

[0012]As an example of representation of dihalogeno benzens (2), For example, 2,4-dichlorotoluene, 2,5-dichlorotoluene, 2,4-dibromotoluene, 2,5-dibromotoluene, a 2,4-dichloroanisole, a 2,5-dichloroanisole, A 2,4-dibromoanisole, a 2,5-dibromoanisole, 2,4-dichloro-1-isoamyl oxybenzene, 2,5-dichloro-1-isoamyl oxybenzene, 2,4-dibromo-1-isoamyl oxybenzene, 2,5-dibromo-1-isoamyl oxybenzene, 2,4-dichloro-1-(2,6-dimethyl octyloxy) benzene, 2,5-dichloro-1-(2,6-dimethyl octyloxy) benzene, 2,4-dibromo-1-(2,6-dimethyl octyloxy) benzene, 2,5-dibromo-1-(2,6-dimethyl octyloxy) benzene, A 2,5-dichloro-4-isoamyl oxyanisole, a 2,5-dibromo-4-isoamyl oxyanisole, 2-fluoro-1,4-dichlorobenzene, 2-fluoro-1,4-dibromobenzene, 2,5-difluoro-1,4-dichlorobenzene, 2,5-difluoro-1,4-dibromobenzene, 2,3,5,6-tetrafluoro 1,4-dichlorobenzene, 2,3,5,6-tetrafluoro 1,4-dibromobenzene, etc. are mentioned.

[0013]Under coexistence of zerovalent transition metal complex, although this invention carries out copolymerization of a polymerization or dihalogeno benzenesulfonic acid (1), and the dihalogeno benzens (2), the above dihalogeno benzenesulfonic acid (1), As this zerovalent transition metal complex, a zerovalent nickel complex, a zero valent palladium complex, etc. are mentioned, for example. A zerovalent nickel complex is used preferably especially. As a zero valent palladium complex, palladium (0) tetrakis (triphenyl phosphine) etc. are raised, for example. As a zerovalent nickel complex, nickel (0) screw (cyclo-octadiene) and nickel (0) (ethylene) bis (triphenyl phosphine)nickel (0) tetrakis (triphenyl phosphine) etc. are mentioned, for example. It is preferred for a nickel (0) screw (cyclo-octadiene) to be used preferably, and to make neutral ligand live together further in this case especially, and as this ligand, For example, a 2,2'-bipyridyl, a 1,10-phenanthroline, methylenebis oxazoline, Tertiary phosphine ligands, such as nitrogen-containing ligands, such as N,N'-tetramethylethylenediamine, triphenyl phosphine, tritolyl phosphine, tributyl phosphine, and triphenoxy phosphine, etc. are mentioned. A nitrogen-containing ligand is preferred and especially a 2,2'-bipyridyl is especially preferred. as opposed to the monomer which uses zerovalent transition metal complex -- usually -- about 0.1-5 mol twice -- about 1-3 mol is used preferably. moreover -- receiving a transition metal, when using a ligand -- usually -- about 0.2-2 mol twice -- it is used about 1 to 1.5 times preferably.

[0014]When manufacturing dihalogeno benzenesulfonic acid (1) and a dihalogeno benzens (2) copolymer, although there is no limitation in particular about the mole ratio, when both sum total

is set to 1, dihalogeno benzenesulfonic acid (1) is usually 0.01–0.99 -- desirable -- 0.1 to 0.7 -- it is 0.1–0.5 more preferably. It can adjust by adjusting this ratio, various physical properties, for example, the ionic exchange equivalent etc., of polymer, etc.

[0015]A reaction is usually carried out under a solvent. As this solvent, for example Aromatic system solvents, such as benzene, toluene, xylene, and naphthalene, Amide system solvents, such as ether system solvents, such as diisopropyl ether, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, and diphenyl ether, N,N-dimethylformamide, and N,N-dimethylacetamide, etc. are mentioned. Two or more sorts of these can also be used. Toluene, a tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, and these two or more sorts of mixtures are used preferably especially. 20–200 weight double grade use of the solvent is usually carried out to a monomer.

[0016]A range of polymerization temperature is usually 0–250 \*\*, and it is about 20–100 \*\* preferably. A range of polymerization time is usually 0.5 to 24 hours.

[0017]Although the poly-phenylene-sulfone acids made into the purpose in this way generate, the extraction from a reaction mixture can apply the usual method. For example, polymer can be deposited by adding a poor solvent and an object can be taken out by filtration etc. It can also refine if needed with the usual refining methods using rinsing, and a good solvent and a poor solvent, such as reprecipitation. The cation exchange of poly-phenylene-sulfone acid can also use the usual method. Analysis of the structure of a degree of polymerization and polymer can be conducted by the usual means, such as GPC measurement and NMR measurement. Even if the poly-phenylene-sulfone acids of this invention are homopolymers obtained from one sort of monomers, Even if it is a random copolymer obtained by making two sorts of monomers react simultaneously, it may be an alternating copolymer produced by making two sorts of monomers react gradually, or may be a block copolymer. Although there is no restriction in particular, these degrees of polymerization are usually made into a  $10$  to  $10^4$  grade, and a molecular weight, and are usually preferred. [ of the thing about  $10^6$  from  $10^3$  ]

[0018]Next, the fuel cell using the poly-phenylene-sulfone acids of this invention is explained. Poly-phenylene-sulfone acids are usually used in the state of a film. Although the film production method of this electrolyte membrane does not have restriction in particular, the method (the solution cast method) of producing a film from solution states is used preferably. Under the present circumstances, as a solvent used, the dissolution of poly-phenylene-sulfone acids is possible. If it can remove after that, there will be no restriction in particular, and For example, N,N-dimethylformamide, Aprotic polar solvents, such as N,N-dimethylacetamide, N-methyl-2-pyrrolidone, and dimethyl sulfoxide, Dichloromethane, chloroform, 1,2-dichloroethane, chlorobenzene, Alcoholic solvent, such as chlorine-based solvents, such as dichlorobenzene, methanol, ethanol, and propanol, Alkylene glycol monoalkyl ether, such as ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, and propylene glycol monoethyl ether, water, etc. are mentioned. Two or more sorts of solvents can also be used if needed. As for membranous thickness, although there is no restriction in particular, about 10–200 micrometers is preferred. Thickness is controllable by the solution concentration of poly-phenylene-sulfone acids, or the coating thickness to a substrate top.

[0019]A fuel cell can be manufactured by joining the conductive substance as a catalyst and a charge collector to both sides of the electrolyte membrane which consists of the above poly-phenylene-sulfone acids. As a catalyst, if an oxidation-reduction reaction with hydrogen or oxygen is activable, there is no restriction in particular, and a publicly known thing can be used here, but it is preferred to use the particles of platinum. As for the particles of platinum, it is preferred for it to be supported by the particle state or the fibrous carbon of activated carbon, black lead, etc., and to use. Although a publicly known material can be used also about the conductive substance as a charge collector, the carbon nonwoven fabric or carbon paper of porosity nature is preferred, and can convey material gas to a catalyst efficiently by using these. How to join the carbon which supported platinum particles or platinum particles to the carbon nonwoven fabric or carbon paper of porosity nature, And about the method of joining it to a polymer electrolyte film. For example, J. Electrochem. Soc.: The method that the method etc. which are indicated to Electrochemical Science and Technology, 1988, 135 (9), and 2209 are

publicly known can be used.

[0020]

[Working example] Although an embodiment is given to below and this invention is explained to it in detail, this invention is not limited at all by these examples.

[0021] Under embodiment 1 argon atmosphere, in a flask DMF 120ml and potassium 1.33g (5.0mmol) 2,5-dichlorobenzenesulfonate, 1.84 g (11.8mmol) of 2,2'-bipyridyls were put in and stirred, then 3.20 g (11.8mmol) of nickel (0) screws (cyclo-octadiene) were added, and it stirred at 60 °C for 3 hours. After radiational cooling, by filling a lot of methanol with reaction mixture, polymer was deposited, it filtered and rough polymer was obtained. After having dissolved the obtained rough polymer in water, filtering insoluble matter and condensing filtrate, methanol reprecipitation was performed and filtration and the poly-phenylene-sulfone acids 0.56g which carry out reduced pressure drying and are made into the purpose were obtained.

[0022]  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

7.3–7.6 ppm br surface ratio 2.0 (Ar-H)

7.7–8.3 ppm br surface ratio 1.0 (Ar-H)

GPC (mobile phase: water, PEG conversion)

$M_n = 2300$  and  $M_w = 2700$  [0023] Under embodiment 2 argon atmosphere, in a flask DMF 200ml, 3.6 g (7.8mmol) of 2,5-dichlorobenzenesulfonic acid tetrabutylammonium salts, 2.9 g (18.3mmol) of 2,2'-bipyridyls were put in and stirred, then 5.0 g (18.2mmol) of nickel (0) screws (cyclo-octadiene) were added, and it stirred at 60 °C for 3 hours. Reaction mixture was filtered after radiational cooling and rough polymer was obtained. After having dissolved the obtained rough polymer in methanol, filtering insoluble matter and condensing filtrate, acetone reprecipitation was performed and filtration and the poly-phenylene-sulfone acids 0.81g which carry out reduced pressure drying and are made into the purpose were obtained.

[0024]

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (measurement after acid treatment)

7.2–7.6 ppm br surface ratio 2.0 (Ar-H)

7.8–8.2 ppm br surface ratio 1.0 (Ar-H)

GPC (mobile phase: chloroform, polystyrene conversion)

$M_n = 5500$  and  $M_w = 6100$  [0025] Under embodiment 3 argon atmosphere, in a flask THF 200ml, 1.2 g (2.6mmol) of 2,5-dichlorobenzenesulfonic acid tetrabutylammonium salts, 1.8 g (5.2mmol) of 2,5-dibromo-4-isoamyl oxanisoles and 2.9 g (18.3mmol) of 2,2'-bipyridyls were put in and stirred, then 5.0 g (18.2mmol) of nickel (0) screws (cyclo-octadiene) were added, and it stirred at 60 °C for 3 hours. After radiational cooling, polymer was deposited by filling a lot of methanol with a reaction solution, it filtered, and rough polymer was obtained. After having dissolved the obtained rough polymer in chloroform, filtering insoluble matter and condensing acid cleaning and a chloroform layer for filtrate, methanol reprecipitation was performed and filtration and the poly-phenylene-sulfone acids 0.71g which carry out reduced pressure drying and are made into the purpose were obtained.

[0026]

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.9 ppm br surface ratio 6.0 ( $-\text{CH}_3$ )

1.6 ppm br surface ratio 2.0 ( $-\text{CH}_2$ )

1.7 ppm br surface ratio 1.0 ( $-\text{CH}$ )

3.8 ppm br surface ratio 3.0 ( $\text{ArO}-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9$ )

4.0 ppm br surface ratio 2.0 ( $\text{ArO}-\text{CH}_3$ )

6.9–7.2 ppm br surface ratio 2.0 (Ar-H)

GPC (mobile phase: chloroform, polystyrene conversion)

$M_n = 4700$  and  $M_w = 7400$  [0027]

[Effect of the Invention] In this invention, this is polymerized under coexistence of zerovalent transition metal complex using a specific monomer called dihalogeno benzenesulfonic acid.



Therefore, moreover, poly-phenylene-sulfone acids can be manufactured easily at once. The electrolyte membrane which consists of obtained poly-phenylene-sulfone acids shows performance high as barrier membrane, such as a polymer electrolyte fuel cell.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-238665  
(P2003-238665A)

(43) 公開日 平成15年 8 月27 日 (2003. 8. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 G 61/10		C 0 8 G 61/10	4 J 0 3 2
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2002-44343 (P2002-44343)

(22) 出願日 平成14年 2 月21 日 (2002. 2. 21)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号

(72) 発明者 小野寺 徹

茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 佐々木 繁

茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外 2 名)

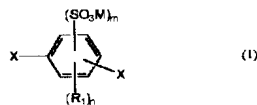
最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 ポリフェニレンスルホン酸類の製造方法

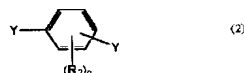
## (57) 【要約】

【課題】 スルホン酸基を有するモノマーを用いて、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を製造する方法を提供する。

【解決手段】 ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、下式 (1)



(式中、Xは塩素、臭素、沃素原子を、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。) で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類を重合させる又は式 (1) で示されるジハロゲンベンゼンスルホン酸類と下式 (2)



(式中、Yは塩素、臭素、沃素原子を表す。) で示されるジハロゲンベンゼン類とを共重合させることを特徴とする遊離酸の形が下式 (3)

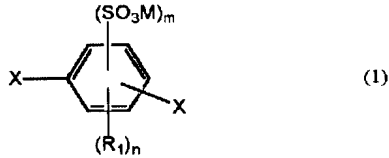


(式中、q、r は繰返し単位の数を表し、q と r の和は、10～100000 の範囲、q に対する r の比は 0～100 の範囲である。) で示されるポリフェニレンスルホン酸類の製造方法。

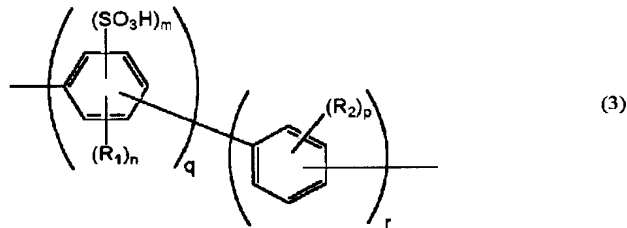
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、下式

(1)



(式中、Xは塩素、臭素、沃素原子を、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。mは1又は2を、nは4-mを表す。R<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>1</sub>が複数ある場合は、互いに異



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、m、n、pは前記の意味を表す。

q、rは繰返し単位の数を表し、qとrの和は、10～10000の範囲、qに対するrの比は0～100の範囲であり、q個ある繰返し単位、r個ある繰返し単位はそれぞれ同じであっても異なっても良い。)で示されるポリフェニレンスルホン酸類の製造方法。

【請求項 2】ゼロ価遷移金属錯体が、ゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】ゼロ価ニッケル錯体が、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)であることを特徴とする請求項 2 記載の製造方法。

【請求項 4】さらに配位子として、2, 2'-ビピリジルを共存させる請求項 1～3いずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】請求項 1～4いずれかの方法によって得られる前記式 (3) で示されるポリフェニレンスルホン酸類。

【請求項 6】請求項 5 記載のポリフェニレンスルホン酸類からなる電解質膜。

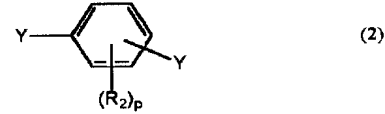
【請求項 7】請求項 6 の電解質膜を用いてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンスルホン酸類の製造方法に関し、詳しくは、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類を重合又は共重合させることによるポリフェニレンスルホン酸類の製造方法に関するものである。

なっている。)で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類を重合させる又は式 (1) で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類と下式 (2)



(式中、Yは塩素、臭素、沃素原子を、pは1～4を表す。R<sub>2</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>2</sub>が複数ある場合は、互いに異なっている。)で示されるジハロゲノベンゼン類とを共重合させることを特徴とする遊離酸の形が下式 (3)

## 【0002】

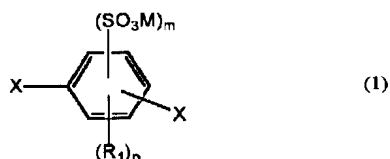
【従来の技術、発明が解決しようとする課題】ポリフェニレンスルホン酸類は、固体高分子形燃料電池用の高分子電解質等として有用であり、その製造方法としては、先ずスルホン酸基を有さないモノマーを用いてポリマーを製造し、次いでこれをスルホン化することにより製造することも知られている。例えばスルホン化ポリ

( (4'-フェノキシベンゾイル) - 1, 4-フェニレン) は、ポリ ( (4'-フェノキシベンゾイル) - 1, 4-フェニレン) を製造し、ついでこれをスルホン化することにより製造する方法が知られている (米国特許第 5403675 号)。またパラフェニレンとメタフェニレンのランダム共重合体のスルホン化物は、該共重合体を製造し、次いでこれをスルホン化することにより製造することが知られている (Polymer Preprints, Japan, Vol. 50, No. 4, (2001))。しかしながら、スルホン酸基を有するモノマーを用いて、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を製造する方法については全く知られていない。

## 【0003】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、スルホン酸基を有するモノマーを用いて、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を製造すべく鋭意検討を重ねた結果、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類という特定のモノマーが、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に重合し得、一挙にポリフェニレンスルホン酸類を与えることを見出すとともにさらに種々の検討を加え、本発明を完成した。

【0004】すなわち本発明は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、下式 (1)



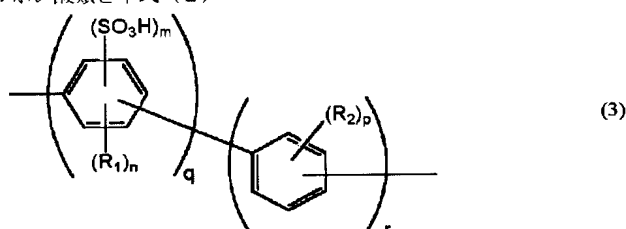
【0005】（式中、Xは塩素、臭素、沃素原子を、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。mは1又は2を、nは4-mを表す。R<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>1</sub>が複数ある場合は、互いに異なっても良い。）で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類を重合させる又は式（1）で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類と下式（2）

【0006】



（式中、Yは塩素、臭素、沃素原子を、pは1～4を表す。R<sub>2</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>2</sub>が複数ある場合は、互いに異なっても良い。）で示されるジハロゲノベンゼン類とを共重合させることを特徴とする遊離酸の形が下式（3）

【0007】



（式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、m、n、pは前記の意味を表す。q、rは繰返し単位の数を表し、qとrの和は、10～10000の範囲、qに対するrの比は0～100の範囲であり、q個ある繰返し単位、r個ある繰返し単位はそれぞれ同じであっても異なっても良い。）で示されるポリフェニレンスルホン酸類の工業的にすぐれた製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、前記式（1）で示されるジハロゲノベンゼンスルホン酸類を重合せしめることを特徴とするものである。ジハロゲノベンゼンスルホン酸類（1）におけるXは、塩素、臭素、沃素原子を表すが、臭素原子であることが好ましい。また、Mはアルカリ金属又は4級アンモニウムを表す。ここで、アルカリ金属としては、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。また4級アンモニウムとしては、通常、窒素原子に炭素数1から12程度のアシル基が4個結合したものが使用される。これらのアシル基は異なっても良く、また直鎖状、分岐状、環状いずれであっても良い。4級アンモニウムの好ましい例としては、例えばテトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラプロピルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムが挙げられる。有機溶媒への溶解性を考慮すると、アルカリ金属よりは4級アンモニウムの方が好ましく、後者の中ではテトラブチルアンモニウムが好ましい。

【0009】mは1又は2を、nは4-mを表すが、mは1が好ましい。またR<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応

に関与しない置換基を表し、R<sub>1</sub>が複数ある場合は、互いに異なっても良い。R<sub>1</sub>の具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソアミル、2-メチルヘキシル、2, 6-ジメチルオクチル、n-デシル、n-ドデシルなど炭素数1～12の直鎖、環状または分岐状のアシル基、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、イソアミルオキシ、2-メチルヘキシルオキシ、2, 6-ジメチルオクチルオキシ、n-デシルオキシ、n-ドデシルオキシなどの炭素数1～12の直鎖、環状または分岐状のアシルオキシ基、水酸基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロピルカルボニル、アミノカルボニル、N, N-ジメチルアミノカルボニルなどのカルボン酸誘導体の基、フッ素原子などが挙げられる。なかでもアシル基、アシルオキシ基、フッ素原子等が好ましく、炭素数の多いアシル基やアシルオキシ基はポリフェニレンスルホン酸類の溶解性向上に効果を有する。挙げられる。

【0010】ジハロゲノベンゼンスルホン酸類（1）の代表例としては、例えば2, 4-ジクロロベンゼンスルホン酸、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸、2, 4-ジブromoベンゼンスルホン酸、2, 5-ジブromoベンゼンスルホン酸、2, 4-ジヨードベンゼンスルホン酸、2, 5-ジヨードベンゼンスルホン酸、2, 4-ジクロロベンゼン-1, 5-ジスルホン酸、2, 5-ジクロロベンゼン-1, 4-ジスルホン酸、2, 4-ジブromoベンゼン-1, 5-ジスルホン酸、2, 5-ジブromoベンゼン-1, 4-ジスルホン酸、2, 4-ジクロロ-5-メチルベンゼンスルホン酸、2, 5-ジクロロ-4

ーメチルベンゼンスルホン酸、2, 4-ジブromo-5-メチルベンゼンスルホン酸、2, 5-ジブromo-4-メチルベンゼンスルホン酸、2, 4-ジクロロ-5-メトキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジクロロ-4-メトキシベンゼンスルホン酸、2, 4-ジブromo-5-メトキシベンゼンスルホン酸、2, 5-ジブromo-4-メトキシベンゼンスルホン酸等のアルカリ金属塩また4級アンモニウム塩が挙げられる。

【0011】また本発明において、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類(1)と共重合させる場合は、ジハロゲノベンゼン類(2)が用いられる。ジハロゲノベンゼン類(2)におけるYは、塩素、臭素、沃素原子を表すが、臭素原子であることが好ましい。またpは、1~4をあらわす。R<sub>1</sub>は、水素原子または重合反応に関与しない置換基を表し、R<sub>2</sub>が複数ある場合は、互いに異なっているも良い。R<sub>2</sub>の具体例としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、イソアミル、2-メチルヘキシル、2, 6-ジメチルオクチル、n-デシル、n-ドデシルなど炭素数1~12の直鎖、環状または分岐状のアルキル基、メトキシ、エトキシ、n-プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、イソアミルオキシ、2-メチルヘキシルオキシ、2, 6-ジメチルオクチルオキシ、n-デシルオキシ、n-ドデシルオキシなどの炭素数1~12の直鎖、環状または分岐状のアルコキシ基、水酸基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、アミノカルボニル、N, N-ジメチルアミノカルボニルなどのカルボン酸誘導体の基、フッ素原子などが挙げられる。なかでもアルキル基、アルコキシ基、フッ素原子等が好ましく、炭素数の多いアルキル基やアルコキシ基はポリフェニレンスルホン酸類の溶解性向上に効果を有する。

【0012】ジハロゲノベンゼン類(2)の代表例としては、例えば2, 4-ジクロロトルエン、2, 5-ジクロロトルエン、2, 4-ジブromotoluen、2, 5-ジブromotoluen、2, 4-ジクロロアニソール、2, 5-ジクロロアニソール、2, 4-ジブromoアニソール、2, 5-ジブromoアニソール、2, 4-ジクロロ-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 5-ジクロロ-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 4-ジブromo-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 5-ジブromo-1-イソアミルオキシベンゼン、2, 4-ジクロロ-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 5-ジクロロ-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 4-ジブromo-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 5-ジブromo-1-(2, 6-ジメチルオクチルオキシ)ベンゼン、2, 5-ジクロロ-4-イソアミルオキシアニソール、2, 5-ジブromo-4-イソアミルオキシアニソール、2-フルオロ-1, 4-ジクロロベンゼン、2-フルオロ-1, 4-ジブromobenzene、2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジクロ

ロベンゼン、2, 5-ジフルオロ-1, 4-ジブromobenzene、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジクロロベンゼン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-ジブromobenzene等が挙げられる。

【0013】本発明は、ゼロ価遷移金属錯体の共存下に、上記のようなジハロゲノベンゼンスルホン酸類

(1)を重合又はジハロゲノベンゼンスルホン酸類

(1)とジハロゲノベンゼン類(2)とを共重合させるものであるが、かかるゼロ価遷移金属錯体としては、例えばゼロ価ニッケル錯体、ゼロ価パラジウム錯体等が挙げられる。なかでもゼロ価ニッケル錯体が好ましく使用される。ゼロ価パラジウム錯体としては、例えばパラジウム(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)等があげられる。またゼロ価ニッケル錯体としては、例えばニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)、ニッケル(0)(エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル(0)テトラキス(トリフェニルホスフィン)等が挙げられる。なかでもニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)が好ましく使用され、この場合、さらに中性配位子を共存させることが好ましく、かかる配位子としては、例えば2, 2'-ビビリジル、1, 10-フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが挙げられる。なかでも含窒素配位子が、好ましく、2, 2'-ビビリジルが特に好ましい。ゼロ価遷移金属錯体は、用いるモノマーに対して通常0.1~5モル倍程度、好ましくは、1~3モル程度使用される。また配位子を使用する場合は、遷移金属に対して、通常0.2~2モル倍程度、好ましくは1~1.5倍程度使用される。

【0014】またジハロゲノベンゼンスルホン酸類

(1)とジハロゲノベンゼン類(2)共重合体を製造する場合は、そのモル比については特に限定はないが、両者の合計を1とした場合に、ジハロゲノベンゼンスルホン酸類(1)は、通常0.01~0.99であり、好ましくは0.1~0.7、より好ましくは0.1~0.5である。この比を調節することによりポリマーの諸物性、例えばイオン交換当量等を調整することができる。

【0015】反応は、通常溶媒下に実施される。かかる溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの芳香族系溶媒、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテルなどのエーテル系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒等が挙げられる。これらは2種以上用いることもできる。なかでもトルエン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、これら2種以上の混合物が好ましく使用される。溶媒は、モノマーに対して、

通常20～200重量倍程度使用される。

【0016】重合温度は、通常0～250℃の範囲であり、好ましくは、20～100℃程度である。また重合時間は、通常0.5～24時間の範囲である。

【0017】かくして目的とするポリフェニレンスルホン酸類が生成するが、反応混合物からの取り出しは、通常の方法を適用し得る。例えば、貧溶媒を加えるなどしてポリマーを析出させ、濾別などにより目的物を取り出すことができる。また必要に応じて、更に水洗や、良溶媒と貧溶媒を用いての再沈殿などの通常の精製方法により精製することもできる。ポリフェニレンスルホン酸のカチオン交換も通常の方法を用いることができる。また、重合度、ポリマーの構造の解析等は、GPC測定、NMR測定などの通常の手段で行うことができる。本発明のポリフェニレンスルホン酸類は、1種のモノマーから得られるホモポリマーであっても、2種のモノマーを同時に反応させることにより得られるランダム共重合体であっても、2種のモノマーを段階的に反応させて得られる交互共重合体であっても、ブロック共重合体であっても良い。これらの重合度は、特に制限はないが、通常10から10<sup>4</sup>程度、分子量にして通常10<sup>3</sup>から10<sup>6</sup>程度のものが好ましい。

【0018】次に本発明のポリフェニレンスルホン酸類を用いた燃料電池について説明する。ポリフェニレンスルホン酸類は、通常、膜の状態で使用される。かかる電解質膜の製膜方法は、特に制限はないが、溶液状態より製膜する方法（溶液キャスト法）が好ましく使用される。この際用いられる溶媒としては、ポリフェニレンスルホン酸類の溶解が可能であり、その後に除去し得るものであるならば特に制限はなく、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール系溶媒、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル、水などが挙げられる。必要に応じて2種以上の溶媒を用いることもできる。膜の厚みは、特に制限はないが、10～200μm程度が好ましい。膜厚はポリフェニレンスルホン酸類の溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。

【0019】上記のようなポリフェニレンスルホン酸類からなる電解質膜の両面に、触媒および集電体としての導電性物質を接合することにより、燃料電池を製造することができる。ここで、触媒としては、水素または酸素との酸化還元反応を活性化できるものであれば特に制限はなく、公知のものを用いることができるが、白金の微

粒子を用いることが好ましい。白金の微粒子は活性炭や黒鉛などの粒子状または繊維状のカーボンに担持されて用いることが好ましい。また集電体としての導電性物質に関しても、公知の材料を用いることができるが、多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーが、好ましく、これらを用いることにより、原料ガスを触媒へ効率的に輸送し得る。多孔質性のカーボン不織布またはカーボンペーパーに白金微粒子または白金微粒子を担持したカーボンを接合させる方法、およびそれを高分子電解質フィルムと接合させる方法については、例えば、J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology, 1988, 135(9), 2209に記載されている方法等の公知の方法を用いることができる。

#### 【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

#### 【0021】実施例1

アルゴン雰囲気下、フラスコに、DMF120ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸カリウム1.33g(5.0mmol)、2, 2'-ビピリジル1.84g(11.8mmol)を入れて攪拌し、続いて、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)3.20g(11.8mmol)を加え、60℃で3時間攪拌した。放冷後、反応液を大量のメタノールに注ぐことによりポリマーを析出させ、濾別し、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーを水に溶解し、不溶分を濾別し、濾液を濃縮した後、メタノール再沈殿を行い、濾過、減圧乾燥して、目的とするポリフェニレンスルホン酸類0.56gを得た。

#### 【0022】<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>)

7.3-7.6 ppm br 面積比 2.0 (Ar-H)

7.7-8.3 ppm br 面積比 1.0 (Ar-H)

GPC (移動相: 水、PEG換算)

Mn = 2300, Mw = 2700

#### 【0023】実施例2

アルゴン雰囲気下、フラスコに、DMF200ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩3.6g(7.8mmol)、2, 2'-ビピリジル2.9g(18.3mmol)を入れて攪拌し、続いて、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン)5.0g(18.2mmol)を加え、60℃で3時間攪拌した。放冷後、反応液を濾別し、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーをメタノールに溶解させ、不溶分を濾別し、濾液を濃縮した後、アセトン再沈殿を行い、濾過、減圧乾燥して、目的とするポリフェニレンスルホン酸類0.81gを得た。

#### 【0024】

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) (酸処理後測定)

7.2-7.6 ppm br 面積比 2.0 (Ar-H)

7.8-8.2 ppm br 面積比 1.0 (Ar-H)

GPC (移動相: クロロホルム、ポリスチレン換算)

$M_n = 5500$ ,  $M_w = 6100$

### 【0025】実施例3

アルゴン雰囲気下、フラスコに、THF 200ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩 1.2g (2.6mmol)、2, 5-ジブromo-4-イソアミルオキシアニソール 1.8g (5.2mmol)、2, 2'-ビビリジル 2.9g (18.3mmol) を入れて攪拌し、続いて、ニッケル(0)ビス(シクロオクタジエン) 5.0g (18.2mmol) を加え、60℃で3時間攪拌した。放冷後、反応溶液を大量のメタノールに注ぐことでポリマーを析出させ濾別し、粗ポリマーを得た。得られた粗ポリマーをクロロホルムに溶解させ不溶分を濾別し、濾液を酸洗浄、クロロホルム層を濃縮した後、メタノール再沈殿を行い、濾過、減圧乾燥して、目的とするポリフェニレンスルホン酸類 0.71g を得た。

### 【0026】

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

0.9 ppm br 面積比 6.0 ( $-\text{CH}_3$ )  
 1.6 ppm br 面積比 2.0 ( $-\text{CH}_2$ )  
 1.7 ppm br 面積比 1.0 ( $-\text{CH}$ )  
 3.8 ppm br 面積比 3.0 ( $\text{Ar-O-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$ )  
 4.0 ppm br 面積比 2.0 ( $\text{Ar-O-CH}_2$ )  
 6.9-7.2 ppm br 面積比 2.0 ( $\text{Ar-H}$ )

GPC (移動相: クロロホルム、ポリスチレン換算)

$M_n = 4700$ ,  $M_w = 7400$

### 【0027】

【発明の効果】本発明によれば、ジハロゲンベンゼンスルホン酸類という特定のモノマーを用いて、これをゼロ価遷移金属錯体の共存下に重合することにより、一挙に、しかも容易にポリフェニレンスルホン酸類を製造し得る。また得られたポリフェニレンスルホン酸類からなる電解質膜は、固体高分子形燃料電池等の隔膜として高い性能を示す。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J032 CA04 CB01 CB04 CB12 CC01

CD02 CF03 CF22 CG01

5H026 AA06 BB10 CX05 EE18